I.

Beiträge zur Kenntnis der Valenz des Kohlenstoffs.

II.

Über die vermeintliche Existenz zweiwertigen Arsens.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im November 1912

von

Georg Racky

aus Wiesbaden.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstraße Nr. 1.

1913.

Meinen Eltern!

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Priv.-Doz. Dr. W. Schlenk, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger und allzeit hilfsbereiter Leitung diese Arbeit entstand, sowie Sr. Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter v. Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhalt.

Seite

Erster Teil: Beiträge zur Kenntnis der Valenz des Kohlenstoffs.

Einleitung 9

I. Tetrabiphenyläthan und Tetrabiphenyläthylen 11

Experimentelles und Präparatives:

1. Tetrabiphenyläthan 12
2. Tetrabiphenyläthylen 13
3. Dibiphenylbrommethan 15
4. Dibiphenylhydrol 15
5. Diphenylbenzophenon-dichlorid 16

II. Versuche zur Darstellung neuartiger Typen von Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff 17

Tetrabiphenyl-dichloräthan 17

Tetraphenyl-ditertiärbutyläthan 21

Tetraaryl-dinitroäthane 22

Experimentelles und Präparatives:

1. Tetrabiphenyl-dichloräthan 31
2. Dibiphenylmethylkarbinol 32
3. Assym. Dibiphenyläthylen 33
4. Diphenyl-tertiärbutylchlormethan 33
5. Tetraphenyl-ditertiärbutyläthan 34
6. Dinitro-tetraphenyläthylen 34
7. Tetranitro-tetraphenyläthylenoxyd 35
8. Dinitro-dibiphenylenäthan 36

Zweiter Teil: Über die vermeintliche Existenz zweiwertigen Arsens.

Allgemeiner Teil 37

Experimentelles und Präparatives:

1. Tetraphenylkakodyl 39
2. Diphenylarsinsäure 41
3. Arsendijodid 41

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548303_0128

I. Teil.

Beiträge zur Kenntnis der Valenz des Kohlenstoffs.

Einleitung.

Obwohl in der anorganischen Chemie Fälle von Valenzwechsel (Veränderung der Oxydationsstufe) ungemein häufig beobachtet werden, hat man bis jetzt aus dem ungeheuren vorliegenden Material einigermafsen befriedigende Schlüsse auf das Wesen der Valenz selbst noch nicht zu ziehen vermocht. So kann z. B. die einfache Frage, was beim Übergang des labilen Ferrijodids in das beständige Ferrojodid mit der dabei frei werdenden dritten Valenz des Eisens geschieht, d. h. ob dieselbe aufgeteilt wird oder frei weiter besteht, bis heute noch nicht befriedigend beantwortet werden.

Fruchtbarer hat sich in bezug auf das Studium des Valenzproblems bereits die jüngere organische Chemie erwiesen. Durch die Arbeiten über optisch aktive Kohlenstoffverbindungen hat die Valenzchemie bereits eine grofse Förderung erfahren. Es steht deshalb zu hoffen, dafs auch das Studium des Valenzwechsels in der Kohlenstoffchemie Probleme zu lösen vermag, bei deren Bearbeitung die anorganische Chemie bisher versagt hat.

Die Fälle der Beobachtung des Valenzwechsels in der organischen Chemie sind bis jetzt noch sehr selten. Man kennt nämlich nur einige wenige Möglichkeiten zur Überführung von vierwertigem Kohlenstoff in zweiwertigen (z. B. die Reduktion von Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd) und umgekehrt und ferner noch weniger Fälle des Übergangs von vierwertigem Kohlenstoff in dreiwertigen. Da gerade die letzteren Fälle von besonderem theoretischen Interesse sind, so wurden sie in der letzten Zeit zum Gegenstand verschiedener eingehender Untersuchungen gemacht, und auch der erste

Teil der vorliegenden Arbeit ist als Beitrag zu diesen Untersuchungen anzusehen. Das Ziel dieses ersten Teils meiner Arbeit ist nämlich dahin gerichtet, neuartige Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff aufzufinden und dadurch Material zur Diskussion der allgemeinen Frage der Existenzbedingung dreiwertigen Kohlenstoffs beizubringen.

Den ersten Typ des dreiwertigen Kohlenstoffs, der überhaupt bekannt geworden ist, bildeten die Triarylmethyle. Im Anschluſs an ihre Untersuchungen über diesen Gegenstand fanden Schlenk und Weickel zwei Tatsachen, auf denen in der vorliegenden Arbeit weiter gebaut wurde, nämlich

1. daſs die Belastung der Zentralkohlenstoffatome in den Hexaaryläthanen mit Biphenylgruppen die Bildung freier substituierter Methyle sehr begünstigt, und
2. daſs die Existenzfähigkeit des dreiwertigen Kohlenstoffs nicht absolut an das Vorhandensein dreier Arylgruppen gebunden ist.

Was nämlich den ersten Punkt anlangt, so fanden sie,[1]) daſs das Hexabiphenyläthan in Lösung zum Unterschied vom Hexaphenyläthan vollkommen in freie Tribiphenylmethylmoleküle dissoziiert ist.

Bezüglich des zweiten Punktes zeigten sie,[2]) daſs gewisse Metallverbindungen von Diarylketonen vom Typus

$$\text{Aryl—C—Aryl}$$
$$\text{O.Me}$$

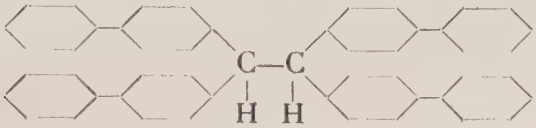
wie die Triarylmethyle dreiwertigen Kohlenstoff enthalten. Da, wie bereits erwähnt, meine Untersuchungen an die beiden oben skizzierten Punkte anknüpfen, so gliedert sich ihr Inhalt in zwei Teile, nämlich

1. in Versuche darüber, ob ein mit nur vier Biphenylresten sym. substituiertes Äthan bereits dissoziationsfähig ist, und
2. in Untersuchungen darüber, wie der Ersatz von Arylgruppen in Hexaaryläthanen durch andere Atomgruppen oder Atome die Dissoziationsfähigkeit der entsprechenden Moleküle beeinfluſst.

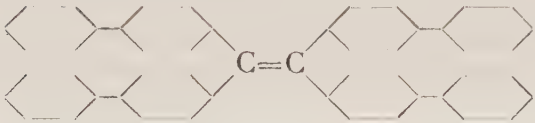
---

1) Ann. 372, 1.
2) Ber. 44, 1182 (1911).

1. Sym. Tetrabiphenyläthan und Tetrabiphenyläthylen.



und



Um einen zwingenden experimentellen Nachweis dafür zu bringen, dafs der in Lösung farblose Anteil des Triphenylmethyls von Gomberg tatsächlich als Hexaphenyläthan aufzufassen ist, haben Schlenk und Herzenstein[3]) eine Untersuchung über das Pentaphenyläthan, das nächst niedrigere Homologe des Hexaphenyläthans, angestellt, und es gelang ihnen zu zeigen, dafs in der Dissoziationsfähigkeit dieser beiden hocharylierten Äthane nur ein gradueller Unterschied besteht, indem bei dem Pentaphenyläthan die Spaltung des Moleküls in Lösung erst bei hoher Temperatur eintritt, während sie beim Hexaphenyläthan sich schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht. Die von Schlenk und Weickel[4]) gemachten Erfahrungen, dafs der Ersatz von Phenylgruppen im Hexaphenyläthan durch Biphenylgruppen das Dissoziationsbestreben aufserordentlich fördert, legte im Anschlufs daran den Gedanken nahe, dafs bei einer Substitution von Biphenylgruppen schon vier solcher Reste,

3) Ber. 43, 3542 (1910).
4) Ann. 372, 1.

symmetrisch auf das Äthanmolekül verteilt, genügen, um dieses dissoziationsfähig zu machen. Diese Erwartung hat sich jedoch, wie ich fand, nicht bestätigt. Vielmehr stellt das sym. Tetrabiphenyläthan einen in seinem Verhalten vollkommen beständigen Kohlenwasserstoff dar.

Gelegentlich dieser Untersuchung zog ich auch das Tetrabiphenyläthylen in den Kreis meiner Versuche, bei welchem eine Spaltung in die freien Methylene (entsprechend der Spaltung der Äthane in Methyle) nicht ganz unmöglich schien. Leider erfüllte auch dieser Körper die auf ihn gesetzten, allerdings nur geringen Hoffnungen nicht, sondern erwies sich gleich dem Tetrabiphenyläthan als vollkommen stabil. Dagegen bietet das genannte Tetrabiphenyläthylen ein gewisses theoretisches Interesse insofern, als es im Gegensatz zu allen bisher bekannten nicht substituierten und nicht kondensierten Tetraaryläthylenen gefärbt (gelb) ist, worüber unten ausführlich Näheres gesagt werden soll.

Sym. Tetrabiphenyläthan.

Zur Darstellung dieser Verbindung kochte ich 2 g Diphenylbrommethan (Darstellung s. unten) in 80 ccm Xylol eine halbe Stunde lang unter Luftausschluſs mit 5 g Kupferpulver (Naturkpfer C) am Rückflufskühler. Die Lösung, welche dabei vollkommen farblos blieb, wurde heifs filtriert. Beim Erkalten schied sich das Tetrabiphenyläthan in Form kurzer Prismen aus der Lösung aus. Der Körper schmilzt bei 276—277°. Er ist ziemlich leicht löslich in siedendem Benzol und Xylol; aus diesen Lösungen erhält man ihn mit ein Mol. Kristallbenzol bzw. -Xylol. In Alkohol ist die Substanz fast ganz unlöslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man keine Farbreaktion.

0,7344 g der aus Benzol umkristallisierten Substanz verloren bei dreistündigem Trocknen bei 160° 0,0721 g Benzol.

Berechnet für ein Mol. Kristallbenzol 10,92%; gefunden 9,91%.

0,1675 g der benzofreien Subst. gaben 0,5750 g CO_2, 0,0899 g H_2O.

$C_{50}H_{38}$:

Ber.:	C 94,04%	H 5,96%.
Gef.:	C 93,63%	H 5,98%.

Die Lösungen der Substanz in hochsiedenden Lösungsmitteln (Benzoësäureäthylester) bleiben auch beim Kochen vollkommen farb-

los und entfärben Jod nicht. In die siedende Lösung in Xylol wurde längere Zeit Sauerstoff eingeleitet. Beim Erkalten schied sich das Tetrabiphenyläthan unverändert wieder ab. Daraus läfst sich schliefsen, dafs die Verbindung auch bei hoher Temperatur in Lösung nicht dissoziiert ist.

Molekulargewichtsbestimmung des Tetrabiphenyläthans in siedendem Benzol.

0,2634 g Subst., in 18,87 g Benzol gelöst, ergaben eine Siedepunktserhöhung von 0,053°.

Ber.: M = 638. Gef.: M = 657.

Die Siedepunktskonstante des Benzols wurde für den angewandten Apparat und die gewählten Versuchsbedingungen zu 25,2 ermittelt.

Tetrabiphenyläthylen.

1. Darstellungsweise.

Das dem Tetrabiphenyläthylen analoge Tetraphenyläthylen wurde von Nef[5]) durch Erhitzen von Diphenylbrommethan dargestellt. In Anlehnung daran gelang es mir leicht, das Tetrabiphenyläthylen aus dem Dibiphenylbrommethan (s. unten) zu erhalten. Man hat nur nötig, die letztgenannte Verbindung einige Zeit bis zur Beendigung der eintretenden Bromwasserstoffentwicklung über den Schmelzpunkt zu erhitzten und das Reaktionsprodukt dann aus siedendem Xylol oder Nitrobenzol umzukristallisieren.

2. Darstellungsweise.

Etwas schneller gestaltet sich die Darstellung des Tetrabiphenyläthylens aus Diphenyl-benzophenon-dichlorid (s. unten), da letzteres ein bequemes Ausgangsmaterial ist. Man kocht eine Lösung von 10 g des genannten Chlorids in 100 ccm trocknem Xylol mit 10 g Kupferpulver eine Stunde lang am Rückflufskühler und filtriert dann siedend heifs. Beim Erkalten scheidet sich das Tetrabiphenyläthylen ab. Der Kupferschlamm wird mit der Mutterlauge wiederholt ausgekocht, so dafs man schliefslich das Reaktionsprodukt in fast quantitativer Ausbeute erhält. Man saugt ab und wascht mit Gasolin aus. Da das so dargestellte Tetrabiphenyläthylen gewöhnlich Diphenyl-benzo-

5) Ann. 298, 237.

phenon enthält (entstanden durch Zersetzung des angewandten Diphenyl-benzophenon-dichlorids durch Feuchtigkeit), das seiner Schwerlöslichkeit wegen aus der xylolischen Lösung mit auskristallisiert, so ist es nötig, das Rohprodukt zur Befreiung von demselben mehrere Male mit Eisessig auszukochen, bis zum Aufhören der gelben Schwefelsäurefärbung des Rückstandes. (Reaktion auf Diphenylbenzophenon.) Das reine Tetrabiphenyläthylen kristallisiert in schwach gelben Nädelchen, die bei 324° unkorr. schmelzen.

0,2260 g Subst.: 0,7815 g CO_2, 0,1171 g H_2O.

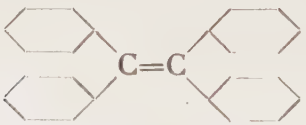
$C_{50}H_{35}$:

Ber.:	C 94,33 %	H 5,66 %.
Gef.:	C 94,31 %	H 5,76 %.

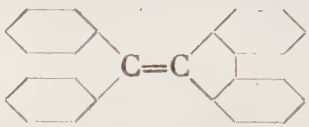
Der Körper ist sehr schwer verbrennlich. Zur Analyse mufste deshalb, wie bei fast allen Biphenylderivaten mit Bleichromat im Sauerstoffstrom verbrannt werden.

Das Tetrabiphenyläthylen ist in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich, am leichtesten in Chloroform. Die Lösungen desselben sind ziemlich intensiv gelb gefärbt.

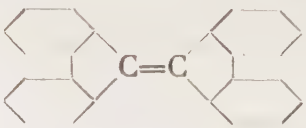
Die Tatsache, dafs das Tetrabiphenyläthylen gefärbt ist, besitzt, wie bereits oben angedeutet, theoretisches Interesse, da man bisher keine einfachen (nicht substituierte und nicht kondensierte) Äthylenkohlenwasserstoffe, welche Farbe besitzen, kannte. Mit dem Hinweis darauf, dafs das Tetraphenyläthylen farblos, das Diphenyl-biphenylenäthylen schwach gelb, das Dibiphenylenäthylen leuchtend rot gefärbt ist



farblos



schwach gelb



leuchtend rot

hat sich H. Kaufmann[6]) über letzteren Punkt folgendermafsen ausgesprochen:

6) „Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei chemischen Verbindungen." Ahrens, Sammlung chem. Vorträge, 1904.

„Ein wesentlich begünstigendes Moment für das Zustandekommen der Farbe liegt in der Gegenwart des in den Fulvenen enthaltenen Fünfrings. Fehlt er, so haben wir Verbindungen, welche von Farbe noch nichts verraten."

Diese Behauptung darf nun nicht mehr so allgemein ausgesprochen werden. Denn nicht nur die Verstärkung der Strukturdichte durch Ringkondensationen, wie in obigen Fällen, sondern, wie aus dem Gefärbtsein des Tetrabiphenyläthylens hervorgeht, auch eine beträchtliche Beschwerung des Moleküls durch Substitutionen mit Phenylkernen kann die Schwingungszahl eines Moleküls so verkleinern, dafs die beim nichtsubstituierten Körper im Ultraviolett liegende Lichtabsorption in den sichtbaren Teil des Spektrums rückt.

Dibiphenyl-brommethan.

Diese Verbindung, die das Ausgangsmaterial für das Tetrabiphenyläthan und für die erste Darstellungsweise des Tetrabiphenyläthylens bildete, wurde erhalten, indem zu geschmolzenem Dibiphenylmethan[7]) bei 185—195° die berechnete Menge Brom (1 Mol.) zugetropft wurde. Unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung reagierte dabei die Substanz prompt mit dem zugetropften Halogen. Die nach dem Erkalten erstarrte Schmelze wurde aus einem Benzol-Ligroïngemisch umkristallisiert. Farblose Blättchen vom Smp. 143°. Der Körper ist leicht löslich in Benzol, schwerer in Ligroïn.

0,2113 g Subst. gaben 0,1024 g AgBr.

$C_{25}H_{19}Br$:

Ber.: Br 20,05%. Gef.: Br 20,62%.

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt Dibiphenyl-brommethan Violettfärbung.

Durch Erwärmen der Lösung des Dibiphenyl-brommethans in Aceton mit alkoholischem Kali geht es über in das entsprechende Hydrol

7) Weiler, Ber. 7, 1188 (1874).

eine aus Alkohol in sechsseitigen Blättchen oder Nadeln kristallisierende Substanz vom Smp. 150°, die mit konzentrierter Schwefelsäure dieselbe Farbenreaktion zeigt, wie das entsprechende Bromid.

0,1968 g Subst.: 0,6479 g CO_2, 0,1066 g H_2O.

$C_{25}H_{20}O$:

Ber.: C 89,46 % H 5,95 %.
Gef.: C 89,79 % H 6,02 %.

Diphenylbenzophenon-dichlorid.

Dieser Körper wird analog der Darstellung des Benzophenondichlorids aus Benzophenon auf folgende Weise erhalten:

Man erhitzt gut getrocknetes Diphenylbenzophenon [8]) eine Stunde lang mit überschüssigem Phosphorpentachlorid auf 150° am Rückflufskühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr. Dann destilliert man das entstandene Phosphoroxychlorid ab. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einer grobkristallinischen, zunächst noch tiefviolett gefärbten Masse. Diese wird schnell zerrieben und aus siedendem Ligroïn (Sdp. 65—75°) umkristallisiert. Man erhält so seidenglänzende, weifse Kristallnadeln vom Smp. 136°. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt der Körper eine tiefe Blaufärbung, mit Phenol erhitzt, Rotfärbung. Beim Erhitzen mit Phenol entsteht dabei als Endprodukt Diphenyl-benzophenon. Das Diphenyl-benzophenondichlorid zersetzt sich leicht an feuchter Luft.

Zur Analyse wurde der Körper in Aceton gelöst und durch gelindes Erwärmen mit Na-alkoholat zersetzt. Die Flüssigkeit wurde dann mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und nach der Vollhardschen Methode titriert.

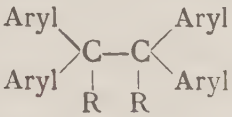
0,3748 g Subst. enthielten 0,0674 g Cl.

$C_{25}H_{18}Cl_2$:

Ber.: Cl 18,25 %. Gef.: Cl 17,98 %.

8) Ann. chim. Phys. [6] 15, 258 (1888).

2. Untersuchungen über substituierte Tetraaryläthane vom Typus



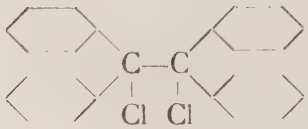
Meine im vorausgehenden Teil beschriebenen Untersuchungen hatten zum Ergebnis, dafs die sym. Tetraaryläthane nicht die Fähigkeit besitzen, in die freien substituierten Methyle zu dissoziieren, d. h. dafs der Ersatz von zwei Arylgruppen in den Hexaaryläthanen durch Wasserstoff nicht zu dissoziationsfähigen Verbindungen führt. Im Zusammenhang damit bot es grofses Interesse, zu untersuchen, in welcher Weise der Ersatz von zwei Arylgruppen in den Hexaaryläthanen durch andere Reste die Natur der Verbindungen (speziell ihre Dissoziationskraft) beeinflufst. Als solche Substituenten zog ich folgende in den Kreis meiner Betrachtungen:

A. Halogen.
B. Die Alkylgruppe.
C. Die Nitrogruppe.

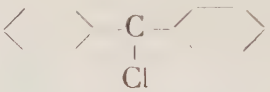
A. Ersatz zweier Arylgruppen der Hexaaryläthane durch Chlor.

Was den Ersatz von Arylgruppen in den Hexaaryläthanen (Triarylmethylen) durch Halogen anlangt, so geht aus Untersuchungen von Schmidlin[9]) und von Norris[10]) bereits hervor, dafs das Tetraphenyldichloräthan

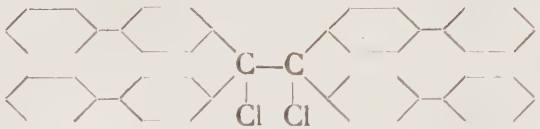
9) Ber. 43, 1153 (1910).
10) Ber. 43, 2950 (1910).



nicht die Fähigkeit zur Dissoziation in die freien Radikale



besitzt, dafs es hingegen das Chlor sehr locker gebunden enthält. Da aber die mit Biphenylgruppen substituierten Äthane, wie bereits im Vorausgehenden wiederholt erwähnt, sich anders verhalten können wie die phenylierten Äthane, so stellte ich das Tetrabiphenyl-dichloräthan

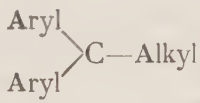


dar und prüfte es auf seine Dissoziationsfähigkeit. Es ergab sich dabei, dafs prinzipielle Unterschiede zwischen Tetraphenyl-dichloräthan und Tetrabiphenyl-dichloräthan nicht bestehen, d. h. dafs auch im Verhalten des letzteren keine Andeutungen einer Spaltbarkeit des Moleküls in die freien substituierten Methyle zu finden ist. Die Bindung der Chloratome dagegen ist hier eine noch labilere als beim Tetraphenyl-dichloräthan. So gibt die Verbindung in benzolischer Lösung auf Zusatz von Phenol das Chlor glatt ab unter Bildung von Tetrabiphenyläthylen und Chlorphenol; ebenso wirken Phenylhydrazin und Natriumphenolat einfach chlorentziehend. Man kann nach diesem Befund wohl allgemein sagen, dafs die Tetraaryl-dichloräthane eine Dissoziationsfähigkeit im Sinne der Spaltbarkeit der Hexaaryläthane nicht besitzen. Die grofse Inanspruchnahme des Affinitätsgehaltes der Zentralkohlenstoffatome kommt jedoch auch hier deutlich zum Ausdruck, nämlich in dem lockeren Bindungszustand, in welchem sich die Halogenatome in den Tetraaryl-dichloräthanen befinden. In dieser Hinsicht ist auch die Tatsache interessant, dafs das Tetrabiphenyl-dichloräthan mit Tetrachlorkohlenstoff eine ungewöhn-

lich beständige Additionsverbindung liefert.[11]) Dies steht in bester Übereinstimmung mit den Gedanken, welche A. Werner[12]) geäufsert hat. Nach Werner nämlich ist die Tatsache, dafs Triphenylmethan und viele seiner Derivate zur Bildung von Additionsprodukten neigen, eine Folge des Umstandes, dafs die drei Phenylgruppen die Affinität des Zentralkohlenstoffatoms so sehr beanspruchen, dafs für die vierte Valenz nur noch ein geringer Affinitätsbetrag zur Verfügung steht, dafs somit dem durch diese vierte Valenz gebundenen Atom oder Rest (H, Cl, Br, OH usw.) ein Überschufs an Valenzkraft verbleibt, der sich in Form von Nebenvalenz zu betätigen strebt. Die labile Bindung des Chlors im Tetrabiphenyl-dichloräthan läfst unter diesen Gesichtspunkten die Folgerung zu, dafs den Äthankohlenstoffatomen nur noch eine geringe Affinitätsgröfse zur Verfügung steht, und dafs infolgedessen die Chloratome in den genannten Verbindungen noch über ein verhältnismäfsig grofses Quantum von Restaffinität verfügen, also zur Bildung von Additionsprodukten in hohem Grade neigen müssen.

B. Ersatz einer der drei Arylgruppen der Triarylmethyle durch die Alkylgruppe.

Freie Diaryl-monoalkylmethyle vom Typus



bzw. deren Assoziationsprodukte (Tetraaryldialkyläthane) sind bis jetzt noch nicht bekannt geworden. Der einzig aussichtsreiche Weg zur Gewinnung solcher Verbindungen ist der, dafs man, analog der Darstellung der Triarylmethyle, von substituierten Chlormethanen ausgeht und diesen durch Behandlung mit Metall das Halogen entzieht. Nun stöfst man dabei aber auf eine grofse Schwierigkeit. Ich fand nämlich, dafs solche Chlormethane im allgemeinen nicht dar-

---

11) Anm. Norris und Sanders fanden bereits vorher, dafs Tetraphenyldichloräthan ebenfalls eine beständige Additionsverbindung mit Tetrachlorkohlenstoff liefert. [Ber. 39, 1278 (1906)].

12) In seiner Abhandlung: „Über den wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen".

stellbar sind, weil die entsprechenden Karbinole, zu denen man durch die Grignardsche Reaktion leicht gelangt, z. B. das Diphenyl-methylkarbinol

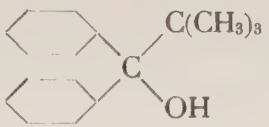
oder das Dibiphenyl-methylkarbinol

bei der Behandlung mit ätherischer Salzsäure oder mit Acetylchlorid nicht in die gewünschten Chlormethane, sondern unter Wasserabspaltung in die entsprechenden Äthylene übergehen. Besonders grofse Neigung zur Äthylenbildung zeigt, wie meine Versuche ergaben, das Dibiphenyl-methylkarbinol, das beim einfachen Umkristallisieren aus siedendem Eisessig sich bereits quantitativ in das entsprechende Äthylen verwandelt.

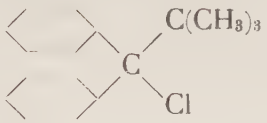
Durch meine Versuche in den Besitz einer gröfseren Menge letzterer Verbindung gelangt, glaubte ich mein Ziel, die Herstellung von Dialkyl-tetraaryläthanen (bzw. deren Dissoziationsprodukten) möglicherweise dadurch erreichen zu können, dafs ich an das oben formulierte Dibiphenyläthylen zunächst Brom addierte, um dann durch Behandlung mit Metall dem Zentralkohlenstoffatom das zweifellos locker gebundene Halogen wieder zu entziehen. Nun addiert wohl, wie sich zeigte, das Äthylen in seiner Lösung in Tetrachlorkohlenstoff glatt die berechnete Menge Brom (1 Mol.), aber auch die so entstandene Verbindung

unterliegt einer freiwilligen Selbstzersetzung, indem sie schon beim Stehen in ihrer Lösung Bromwasserstoff abspaltet.

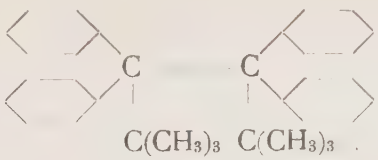
Meine Versuche in dieser Richtung mufste ich deshalb aufgeben und andere Bedingungen wählen, welche die unerwünschte Bildung von Äthylen an Stelle des gesuchten Chlormethans unmöglich machten. Dieser Forderung entsprach als einfachste Verbindung das Diphenyl-tertiärbutylkarbinol



Eine Wasserabspaltung, wie sie bei den obenerwähnten Karbinolen eintritt, ist bei dieser Verbindung, wie aus der Konstitutionsformel ohne weiteres hervorgeht, unmöglich. Tatsächlich liefs sich denn auch aus dieser Verbindung das entsprechende Chlormethan



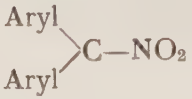
erhalten, das sich als beständiger Körper erwies. Es konnte deshalb diesem Körper das Halogen mit Metall entzogen werden, doch zeigte sich dabei, dafs das Reaktionsprodukt nicht das freie substituierte Methyl, sondern Tetraphenyl-ditertiärbutyläthan



darstellte, eine Verbindung, welcher im Gegensatz zu den Hexaarylälhanen aber die Dissoziationsfähigkeit fehlt. Dieser Befund ergibt, dafs in valenzchemischer Hinsicht der Ersatz von zwei Wasserstoffatomen in den sym. Tetraaryläthanen durch Alkylreste ohne prinzipielle Einwirkung auf die Valenzverhältnisse in den letztgenannten Verbindungen ist.

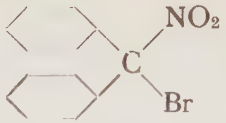
C. Ersatz einer Arylgruppe der Triarylmethyle durch die NO_2-Gruppe.

Interessante Resultate ergab die Untersuchung über die Existenzfähigkeit der Diaryl-mononitromethyle vom Typus

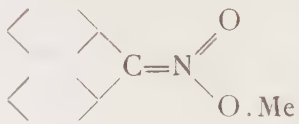


(bzw. deren Assoziationsprodukte).

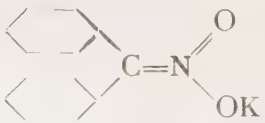
Da in dem von Konowalow[13]) dargestellten Diphenyl-bromnitromethan



eine den Triarylkarbinolhalogeniden entsprechende Verbindung bereits vorlag, so war es das Nächstliegende, die Einwirkung von Metallen auf diese Verbindung zu studieren. Diese Versuche hatten aber nicht den gewünschten Erfolg, da ich fand, dafs das Metall (z. B. Kupferbronze) nicht nur das Brom aus der Verbindung herausnimmt, sondern gleichzeitig unter Salzbildung an dessen Stelle tritt und Verbindungen vom Typus



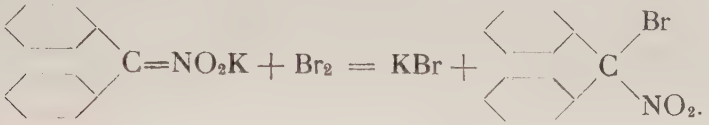
liefert. Ich versuchte nun, vom Kaliumsalz des Diphenylnitromethans ausgehend,



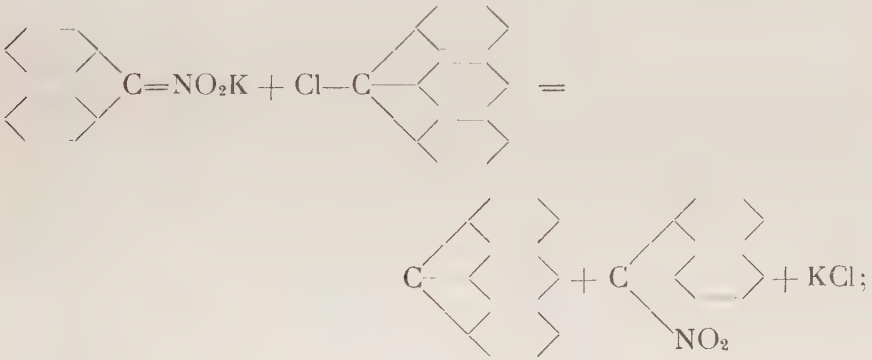
das Diphenylnitromethyl zu erhalten. Die Verwendung von Halogen zur Herausnahme des Kaliums war dabei deswegen ausgeschlossen,

13) Journ. russ. phys. Ges. 26, 83.

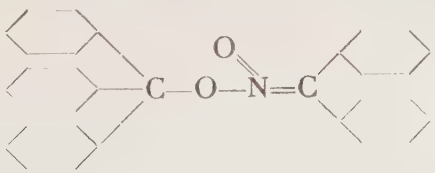
weil das Halogen, molekular reagierend, nicht nur der Verbindung das Metall entzieht, sondern gleichzeitig selbst unter Bildung des entsprechenden Substitutionsproduktes ins Molekül eintritt, z. B.



Bessere Aussicht bot der Versuch, mit Hilfe von Triphenylchlormethan die Herausnahme des Kaliums zu bewerkstelligen. Es war zu hoffen, dafs die beiden Verbindungen unter Luftabschluſs folgendermafsen aufeinander einwirken würden:



event. wäre dann intermediär der zweifellos labile Nitroäther



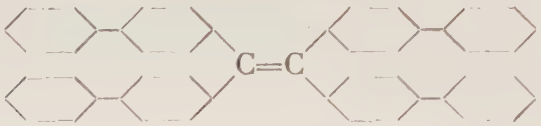
entstanden.

In der ersten Phase scheint die Reaktion auch wirklich in diesem Sinne zu verlaufen. Läfst man nämlich in einer luftfreien Stickstoffatmosphäre Triphenylchlormethan in benzolischer Lösung auf eine Suspension des Kaliumsalzes einwirken, so scheidet sich als Reaktionsprodukt Chlorkalium ab. Die Reaktion bleibt aber bei der oben

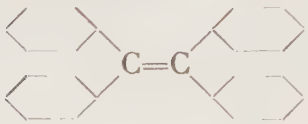
formulierten Stufe nicht stehen, denn aus der stets unter Luftausschluſs gehaltenen Lösung waren nur Triphenylkarbinol und Benzophenon zu isolieren.

Ich suchte nun durch Addition von Stickstoffdioxyd an Tetraaryläthylene mein Ziel zu erreichen. Nachdem ich mich durch einen Vorversuch überzeugt hatte, daſs Stickstoffdioxyd mit diesen Ätylenen reagiert, wählte ich als typische Objekte die drei folgenden aus:

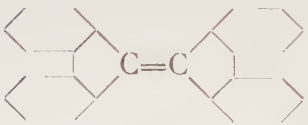
Tetrabiphenyläthylen:



Tetraphenyläthylen:



Dibiphenylenäthylen:



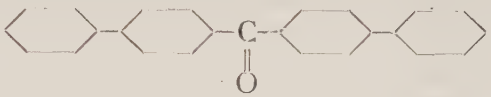
Meine Versuche ergaben, daſs jede dieser drei Verbindungen mit Stickstoffdioxyd in anderer Weise reagiert.

Tetrabiphenyläthylen und Stickstoffdioxyd.

Wenn gasförmiges Stickstoffdioxyd (Gemenge von NO_2 und N_2O_4) in eine Lösung von Tetrabiphenyläthylen in Chloroform unter Luftausschluſs eingeleitet wird, so färbt sich die Flüssigkeit sogleich tief blau. Nach sehr kurzer Zeit verschwindet diese Färbung vollständig (auch wenn die Reaktion unter Kühlung mit Kältemischung ausgeführt wurde) und die Lösung nimmt eine leuchtend weinrote Farbe an.

Setzt man flüssiges Stickstoffdioxyd zu der Lösung des Tetrabiphenyläthylens in Chloroform, so ist der Verlauf der Reaktion ganz derselbe; nur verschwindet dann die Blaufärbung schon nach wenigen Sekunden.

Als einziges Reaktionsprodukt isolierte ich, und zwar in quantitativer Menge, Diphenylbenzophenon

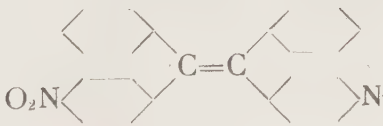


Die beobachtete, oben erwähnte Rotfärbung rührt von der Bildung eines labilen Additionsproduktes von Stickstoffdioxyd an dieses Keton her, denn ich erhielt dieselbe Färbung, als ich eine Lösung von Diphenylbenzophenon in Chloroform mit Stickstoffdioxyd behandelte.

Der Reaktionsverlauf ist folgendermafsen zu erklären: Die zuerst auftretende Blaufärbung ist offenbar zurückzuführen auf die Bildung von Tetrabiphenyl-dinitroäthan, das gleich den Hexaaryläthanen in die freien Radikale dissoziiert. Das so gebildete Dibiphenyl-nitromethyl ist aber unbeständig und zersetzt sich (entweder in monomolekularer Reaktion oder durch gegenseitige Wechselwirkung je zweier Moleküle) unter Bildung des valenzchemisch gesättigten Diphenylbenzophenons.

Tetraphenyläthylen und Stickstoffdioxyd.

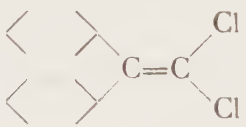
Die Lösung von Tetraphenyläthylen in Chloroform wurde beim Hinzufügen von flüssigem salpetersäurefreiem Stickstoffdioxyd augenblicklich tiefgrün. Diese Färbung verschwand aber fast momentan wieder und ging in eine braungelbe über. Als Reaktionsprodukt isolierte ich aus der Flüssigkeit p-Dinitrotetraphenyläthylen:



Es tritt also in diesem Falle eine Nitrierung in den Benzolkernen unter Erhaltung der Äthylenbindung ein. Gleichwohl scheint der Reaktionsverlauf in der ersten Phase derselbe zu sein wie beim Tetrabiphenyläthylen, d. h. es ist äufserst wahrscheinlich, dafs das Stickstoffdioxyd zunächst unter Bildung eines Dinitroäthans an die Doppelbindung tritt und erst dann in sekundärer Reaktion in die Phenylkerne wandert. Gegen die Annahme, dafs es sich hier um eine einfache Nitrierung handelt, hat man nämlich die folgenden triftigen Gründe:

Ich stellte einen Versuch an über die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Tetraphenyläthylen in der Hitze, indem ich durch eine siedendheifse Lösung des Kohlenwasserstoffs in Nitrobenzol einige Zeit Stickstoffdioxyd hindurchleitete. Dabei blieb das Tetraphenyläthylen vollkommen unangegriffen. Würde es sich bei der obengenannten Bildung von Dinitro-tetraphenyläthylen um eine einfache direkte Nitrierung handeln, so hätte die Reaktion unter diesen Versuchsbedingungen noch leichter eintreten müssen als in der Kälte. Hingegen scheint es sehr plausibel, das Ausbleiben der Reaktion in diesem Falle so zu erklären, dafs der für die NO_2-Addition verfügbare Affinitätsbetrag der Äthylendoppelbindung eben zu gering ist, um bei erhöhter Temperatur auch nur zu einer vorübergehenden Bindung auszureichen.

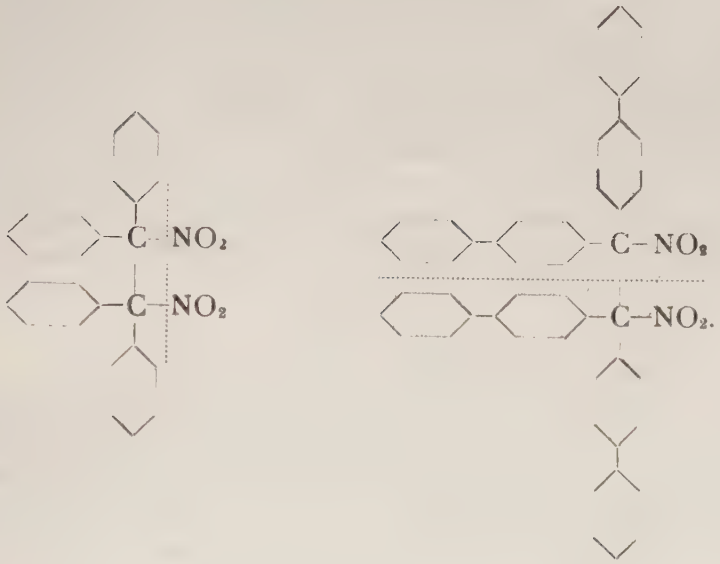
Ferner habe ich Diphenyl-dichloräthylen



in Chloroformlösung einer intensiven Behandlung mit flüssigem Stickstoffdioxyd unterworfen und dabei das Ausgangsmaterial vollkommen unverändert zurückerhalten. Es wäre wohl auch in diesem Falle kein Hinderungsgrund für eine direkte Kernnitrierung vorhanden. Eine solche Nitrierung erfolgte eben auch hier nicht, weil die vorhandene Äthylendoppelbindung nicht aufnahmefähig war.

Der Verlauf der Reaktion von Tetrabiphenyl- und Tetraphenyläthylen mit Stickstoffdioxyd läfst sich folgendermafsen präzisieren:

Es bilden sich in beiden Fällen zuerst substituierte Äthane:

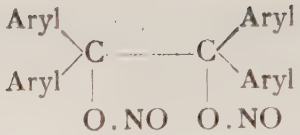


In diesen Verbindungen ist der Affinitätsgehalt der Äthankohlenstoffatome nicht ausreichend, um die Systeme in obiger Anordnung zu erhalten. Der Übergang in stabile Systeme erfolgt jedoch bei beiden Verbindungen verschieden, indem im einen Falle die Bindung der Nitrogruppen, im andern Falle die der Äthankohlenstoffatome gelöst wird, wie das in den Strukturformeln durch punktierte Striche angedeutet ist.

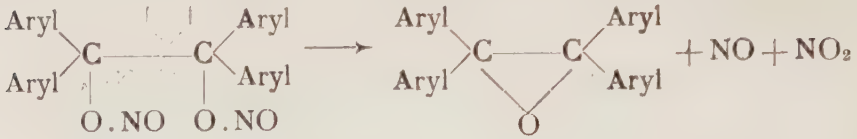
Einer Erörterung bedarf hier noch die Frage, ob es berechtigt ist anzunehmen (wie bisher stillschweigend geschehen), dafs die Addition in den besprochenen Fällen praktisch vollkommen unter Bildung von Nitroverbindungen vor sich geht, da doch auch die Möglichkeit der Bildung von Salpetrigsäureestern (Nitriten) besteht. Zwei Gründe erlauben die oben vertretene Annahme.

Zunächst spricht für obige Auffassung die Tatsache, dafs das Dibiphenylenäthylen (s. unten) bei der Anlagerung von Stickstoffdioxyd ausschliefslich die Dinitroverbindung lieferte.

Ferner müfste der Zerfall von Nitriten anders verlaufen, als er tatsächlich vor sich geht. Denn ein labiles System

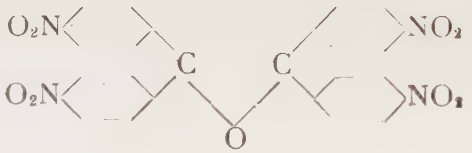


würde jedenfalls in folgendem Sinne reagieren:

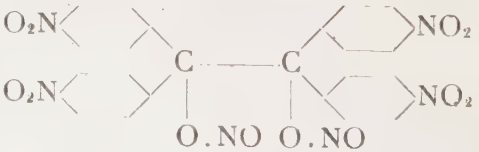


d. h. es müfsten sich beständige Äthylenoxyde bilden.

Einen solchen Reaktionsverlauf habe ich auch tatsächlich in einem bisher noch nicht besprochenen Fall beobachtet. Als ich nämlich das oben genannte Dinitrotetraphenyläthylen mit flüssigem Stickstoffdioxyd übergofs und die Lösung im Exsikkator über Natronkalk verdunsten liefs, hinterblieb eine tiefbraune, grobkristallinische Masse, die sich in siedendem Eisessig unter reichlicher Entwicklung nitroser Gase löste und beim Erkalten der Lösung Tetranitro-tetraphenyl-äthylenoxyd



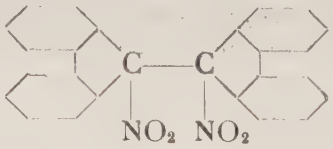
ausschied. Offenbar war in diesem Fall (wenigstens teilweise) Tetranitro-tetraphenyl-äthylendinitrit



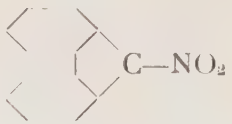
entstanden, das im angegebenen Sinne reagierte.

Dibiphenylenäthylen und Stickstoffdioxyd.

Leitet man in die tiefrote Lösung von Dibiphenylenäthylen in Chloroform Stickstoffdioxydgas ein, so erfolgt eine sehr prompte Reaktion, und es tritt in dem Augenblick, wo genügend NO_2 eingeleitet ist, vollkommene Entfärbung ein. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuumexsikkator hinterbleibt ein rein weißer kristallinischer Körper, der nach einmaligem Umkristallisieren aus siedendem Eisessig reines Dibiphenylen-dinitroäthan



darstellt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist dieser Körper vollständig beständig. Beim Schmelzen (178°) dagegen färbt er sich tiefrot und entwickelt stürmisch Stickoxyde unter gleichzeitigem Übergang in ein gelbes Fluorenon. Die Spaltung, welche beim Tetrabiphenyldinitroäthan auch bei tiefer Temperatur fast augenblicklich eintritt, erfolgt hier aber erst in der Hitze, nimmt dann aber ganz denselben Verlauf. Die vor der Zersetzung stattfindende Rotfärbung deutet auf eine Spaltung des Äthanmoleküls in die freien Radikale



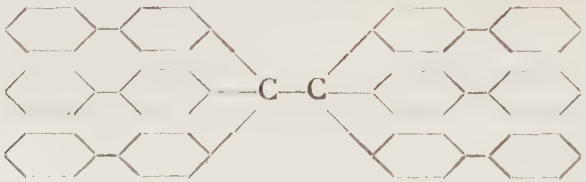
hin, welch letztere ebenso wenig beständig sind als die Radikale

und sich in demselben Sinne zersetzen wie diese.

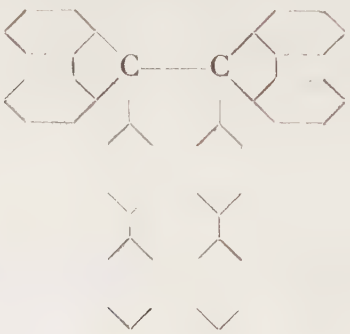
Der Zerfall des Dibiphenylen-dinitroäthans kann übrigens auch in anderer Weise eingeleitet werden. Wenn man nämlich die Verbindung mit Phenol erhitzt, so entzieht letzteres auf Grund seiner

grofsen Affinität zur Nitrogruppe der Substanz einfach die Nitrogruppen unter Bildung von Nitrophenol und Regenerierung des Dibiphenylenäthylens. Die letztere Umwandlung entspricht der oben angenommenen Spaltung des Tetraphenyl-dinitroäthans, nur mit dem Unterschied, dafs bei diesem die Nitrogruppen in die Benzolkerne des eigenen Moleküls, beim Dibiphenylen-dinitroäthan dagegen in fremde Moleküle wandern.

Der Unterschied in der Beständigkeit zwischen dem labilen Tetrabiphenyl-dinitroäthan und dem beständigen Dibiphenylen-dinitroäthan steht in vollkommener Übereinstimmung mit dem Unterschied zwischen den beiden analogen substituierten Äthanen, welche an Stelle der Nitrogruppen Biphenylreste haben, nämlich dem Hexabiphenyläthan [14])



und dem Dibiphenylen-dibiphenyläthan [15])



Während ersteres in Lösung vollkommen in die freien substituierten Methyle dissoziiert ist, wird die Dissoziation des letzteren erst beim Erhitzen seiner Lösungen in hochsiedenden Solvenzien bemerkbar.

14) Ann. 372, 1.
15) Ber. 43, 1753 (1910).

Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens von Biphenyl und Biphenylen-derivaten ist bei den besprochenen Nitroverbindungen wie auch hier in den merkwürdigen Valenzverhältnissen zu suchen. Beim Hexabiphenyläthan und beim Tetrabiphenyl-dinitroäthan wird offenbar der Affinitätsgehalt der Äthankohlenstoffatome durch die Bindung von mehreren Biphenylresten so aufserordentlich stark in Anspruch genommen, dafs die Valenzkraft zur gegenseitigen Bindung dieser Kohlenstoffatome selbst nicht mehr ausreicht und deshalb die Moleküle in die ungesättigten Radikale dissoziieren. Bei den entsprechenden Biphenylenderivaten dagegen wird durch die Bindung der Biphenylengruppen der Valenzgehalt der Zentralkohlenstoffatome weniger stark erschöpft, so dafs die Äthane noch relativ beständig sind.

Experimentelles und Präparatives.

Tetrabiphenyl-dichloräthan.

In eine Suspension von 5 g Tetrabiphenyläthylen in 50 ccm trocknem Tetrachlorkohlenstoff wurde ein sorgfältig getrockneter Chlorstrom eingeleitet, bis das Tetrabiphenyläthylen in Lösung gegangen war. Dann wurde das überschüssige Chlor durch einen trocknen Kohlensäurestrom vertrieben, und aus der farblosen Lösung das Tetrabiphenyl-dichloräthan durch Gasolin ausgefällt. Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül Tetrachlorkohlenstoff, das sie auch beim Umkristallisieren aus einem Alkohol-Benzolgemisch behält, in flachen Prismen, die bei 190° zusammensintern und bei 240° unscharf schmelzen.

I. 0,2614 g Subst.: 0,6638 g CO_2, 0,1045 g H_2O.
II. 0,1562 g Subst.: 0,3968 g CO_2, 0,065 g H_2O.
0,2147 g Subst.: 0,2254 g AgCl.

$C_{51}H_{36}Cl_6$:

Ber.:		C 71,08%	H 4,18%	Cl 24,74%.
Gef.:	I.	C 69,26%	H 4,44%	Cl 25,98%.
	II.	C 69,27%	H 4,62%	—

Analyse des drei Stunden lang bei 100° im Kohlensäurestrom getrockneten Körpers:

0,3382 g Subst.: 1,0171 g CO_2, 0,1581 g H_2O.

I. 0,2997 g Subst.: 0,9077 g CO_2, 0,1433 g H_2O.
II. 0,3615 g Subst.: 0,1715 g AgCl.

$C_{50}H_{36}Cl_2$:

Ber.:		C 84,86%	H 5,09%	Cl 10,05%.
Gef.:	I.	C 82,02%	H 5,19%	Cl 12,03%.
	II.	C 82,38%	H 5,31%	—

Wie man sieht, ist der Körper trotz des intensiven Trocknens nicht ganz tetrachlorkohlenstoffrei zu erhalten.

Beim Erhitzen gibt die Verbindung das Chlor wieder ab, unter Regenerierung des Tetrabiphenyläthylens. In Lösung geschieht dies schon bei der Temperatur des siedenden Xylols.

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt das Tetrabiphenyl-dichloräthan intensive Violettfärbung, mit Phenol vorübergehend tiefgrüne Färbung.

2 g Substanz wurden in 10 ccm Benzol gelöst und unter Kohlensäure mit 2 g Phenol geschüttelt. Es schied sich Tetrabiphenyläthylen ab (Smp. 324°, Mischprobe 324°), das seiner feinen Verteilung wegen, in auffallendem Licht betrachtet, rein weifs, in durchscheinendem Licht und in Lösung dagegen gelb erscheint.

Ebenso konnten beim Schütteln der benzolischen Lösungen des Tetrabiphenyl-dichloräthans mit Na-phenolat und mit Phenylhydrazin unter Luftausschlufs nur Tetrabiphenyläthylen isoliert werden. Durch 24stündiges Schütteln der Verbindung in benzolischer Lösung mit Wasser wurde sie nicht verändert.

Dibiphenylmethylkarbinol.

2 g Magnesiumspäne wurden mit 30 g Jodmethyl in 40 ccm Äther gelöst in Reaktion gebracht. Dann wurde vom Ungelösten abgegossen und zur Lösung des Magnesiumjodmethyls 10 g Diphenylbenzophenon zugegeben, das sich unter lebhafter Reaktion auflöste. Nach zweistündigem Kochen wurde die Grignardsche Verbindung mit Wasser und Essigsäure zersetzt, die ätherische Schicht abgehoben, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Die Substanz kristallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Smp. 139°.

Molekulargewichtsbestimmung.

0,3859 g Subst. gaben in 15,88 g Benzol 0,351° Gefrierpunktserniedrigung.

Ber.: M 350. Gef.: M 347.

Wie schon im theoretischen Teil erwähnt, geht das Karbinol beim Umkristallisieren aus Eisessig glatt in das assym. Dibiphenyläthylen über, das in schönen Nadeln vom Smp. 221° kristallisiert.

I. 0,1174 g Subst.: 0,4043 g CO_2, 0,0697 g H_2O.
II. 0,1280 g Subst.: 0,4416 g CO_2, 0,0715 g H_2O.

0,1696 g Subst. gaben in 15,87 g Benzol 0,170° Depression.

$C_{26}H_{20}$:

Ber.:	C 93,97%	H 6,03%	M 332.
Gef.: I.	C 93,92%	H 6,64%	M 314.
II.	C 94,09%	H 6,20%	—

Diphenyl-tertiärbutylkarbinol.

Diese Verbindung suchte ich zuerst durch Einwirkung von Benzophenon auf die Magnesiumverbindung des Tertiärbutylbromids zu erhalten. Leider gelang es mir auf diesem Wege nicht, trotz zahlreicher Änderungen der Versuchsbedingungen, das gewünschte Karbinol zu erhalten. Als einziges Reaktionsprodukt isolierte ich bei allen diesen Versuchen nur Benzpinakon.

0,1806 g Subst.: 0,5654 g CO_2, 0,1042 g H_2O.
0,5364 g Subst. gaben in 19,41 g Benzol, 0,201° Siedepunktserh.

$C_{26}H_{22}O_2$:

Ber.:	C 85,24%	H 6,01%	M 366.
Gef.:	C 85,38%	H 6,41%	M 346.

Das Benzpinakon muſs durch Reduktion des angewandten Benzophenons entstanden sein. Wodurch dieselbe bewirkt wurde, konnte ich nicht entscheiden.

Zur Darstellung des Diphenyl-tertiärbutylkarbinol beschritt ich deshalb einen anderen Weg, der mich auch zu der gewünschten Verbindung führte. Ich erhielt dieselbe durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Trimethylessigsäureäthylester.

25 g Brombenzol in 50 ccm trocknem Äther wurden mit 4 g Magnesiumspänen versetzt. Nachdem die eingetretene Reaktion durch einstündiges Kochen auf dem Wasserbad vervollständigt war, liefs ich erkalten, gofs vom Ungelösten ab, liefs eine Lösung von 9 g Trimethylessigsäureester in 20 ccm Äther zur Flüssigkeit zutropfen und kochte darauf zwei Stunden am Rückflufskühler. Darauf wurde die entstandene Grignardsche Verbindung mit Wasser und verdünnter Essigsäure zersetzt, die ätherische Schicht abgehoben, eingedampft, und einer kurzen Wasserdampfdestillation unterworfen. Das hinterbleibende Öl nahm ich mit Äther auf und verarbeitete es nach dem Trocknen mit Natriumsulfat unter Verzicht auf die Isolierung des Karbinols direkt auf Diphenyl-tertiärbutyl-chlormethan. Ich sättigte den Äther mit trocknem Chlorwasserstoff, liefs über Nacht stehen, dampfte den Äther ab und kochte den Rückstand noch eine Stunde lang mit Acetylchlorid. Schliefslich verjagte ich das Acetylchlorid und liefs das zurückbleibende Öl im Vakuumexsikkator stehen. Nach Verlauf einiger Wochen hatten sich farblose Kristalle des gesuchten Chlormethans gebildet, die durch Umkristallisieren aus wenig Ligroïn (Sdp. 65—75°) die reine Substanz lieferten. Smp. 103 - 106°.

0,1603 g Subst. gaben 0,0868 g AgCl.

$C_{17}H_{19}Cl$:

Ber.: Cl 13,73%. Gef.: Cl 13,39%.

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt das Chlorid Gelbfärbung, ähnlich der des Triphenylchlormethans mit Schwefelsäure.

Die Überführung des Chlormethans in das Tetraphenyl-ditertiärbutyl-äthan geschah durch Kochen seiner xylolischen Lösung mit Natrium unter Stickstoff. Dabei schied sich Chlornatrium aus, während die Lösung vollständig farblos blieb. Die geringe Menge des zur Verfügung stehenden Untersuchungsobjektes gestattete leider eine nähere Untersuchung des entstandenen Tetraphenyl-ditertiärbutyl-äthans nicht, doch liefs mein Versuch wenigstens darüber nicht in Zweifel, dafs die genannte Verbindung die den Hexaaryläthanen eigene Dissoziationsfähigkeit nicht besitzt.

Dinitrotetraphenyläthylen.

2 g Tetraphenyläthylen wurden in 30 ccm über Chlorcalcium getrocknetem und destilliertem Chloroform gelöst und mit 3 ccm

salpetersäurefreiem flüssigem Stickstoffdioxyd übergossen. Das Ganze wurde in einem Rohr eingeschmolzen 24 Stunden stehen gelassen. Dann wurde die Lösung im Vakuumexsikkator eingedampft. Es hinterblieb eine gelbe Schmiere, die beim Verreiben mit Gasolin in der Kälte erstarrte. Aus Alkohol umkristallisiert, erhielt ich zitronengelbe, lanzettförmige Kristalle, die unscharf zwischen 180—190° schmolzen.

0,2657 g Subst. gaben 15,8 ccm Stickgas bei 20,5° und 721 mm Druck.

$C_{26}H_{18}N_2O_4$:

Ber.: N 6,60%. Gef.: N 6,56%.

Als kernsubstituiert erwies sich der Körper erstens durch seine Farbe (Dinitrotetraphenyläthan müfste weifs sein) und zweitens dadurch, dafs er beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert blieb.

Tetranitro-tetraphenyläthylenoxyd.

Dinitrotetraphenyläthylen wurde mit viel überschüssigem flüssigem NO_2 übergossen und die Lösung im Natronkalkexsikkator freiwillig verdunsten lassen. Nach drei Stunden wurde scharf evakuiert. Es hinterblieb eine tiefbraune grobkristallinische Masse, die beim Verreiben auf Ton hellgelb wurde. Der Körper wurde in siedendem Eisessig gelöst, wobei sich grofse Mengen nitroser Gase entwickelten. Beim Erkalten schieden sich lange, schwach gelbe Nadeln vom Smp. 292° unkorr., die sich identisch mit dem von Biltz[16]) auf anderem Wege dargestellten Tetranitro-tetraphenyläthylenoxyd erwiesen.

0,2341 g Subst. gaben 0,5072 g CO_2, 0,0762 g H_2O.

0,1842 g Subst. gaben 18,4 ccm Stickgas bei 24° und 714 mm Druck.

$C_{26}H_{16}N_4O_9$:

Ber.: C 59,01% H 3,03% N 10,66%.
Gef.: C 59,09% H 3,61% N 10,77%.

16) Ann. 296, 236.

Dinitro-dibiphenylenäthan.

(Darstellung s. Allgemeiner Teil S. 29.)

Der Körper kristallisiert aus siedendem Eisessig in farblosen schräg abgeschnittenen Prismen vom Smp. 178°.

0,2670 g Subst. gaben 16,2 ccm Stickgas } bei 23° und 721,5 mm
0,2461 g Subst. gaben 15,3 ccm Stickgas } Druck.

$C_{26}H_{16}N_2O_4$:

Ber.: N 6,66%. Gef.: N 6,64, 6,80%.

Um das beim Schmelzen der Verbindung auftretende Zersetzungsprodukt zu isolieren, schmolz ich eine gröfsere Menge derselben und kristallisierte den Rückstand aus Gasolin um. Der Körper erwies sich als Fluorenon. Gelbe Prismen vom Smp. 84°. Mit konzentrierter Schwefelsäure gab er Violettfärbung.

II. Teil.

Über die vermeintliche Existenz zweiwertigen Arsens.

Durch die Belastung eines Kohlenstoffatoms mit drei Arylgruppen wird, wie die verschiedenen Arbeiten über hocharylierte Äthane ergeben haben, dieses Kohlenstoffatom als dreiwertiges Element existenzfähig.

Ähnliche abnorme Verhältnisse hat Wieland in seinen Untersuchungen über tetraarylierte Hydrazine[17]) beim Stickstoff aufgefunden, indem er zeigen konnte, daſs die Substitution des Stickstoffs mit zwei Arylgruppen das Stickstoffatom, wenn auch nur vorübergehend, in seiner sonst nur beim Stickstoffoxyd bekannten zweiwertigen Oxydationsstufe existenzfähig macht.

Diese Tatsachen veranlaſsten mich zu Versuchen darüber, ob nicht auch beim Arsen die Verhältnisse ähnlich liegen, d. h. ob das Arsen nicht in Form von Diarylarsen in einer zweiwertigen Form bestehen kann. Es schien mir dies um so wahrscheinlicher, als bereits in einer anderen Arsenverbindung, dem Arsendijodid, vielfach zweiwertiges Arsen angenommen wird, und ferner das von Michaëlis dargestellte Tetraphenylkakodyl[18])

17) Ann. 381, 20 (1911).
18) Ann. 321, 148.

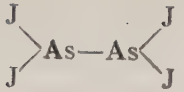
sich nach Beobachtungen dieses Forschers dem Sauerstoff gegenüber als aufserordentlich ungesättigt verhält. Ich unterwarf deshalb das genannte Tetraphenylkakodyl, das in bezug auf seine Molekulargröfse noch nicht studiert worden ist, einer erneuten Untersuchung. Dabei kam ich jedoch zu dem Ergebnis, dafs eine Dissoziation dieser Verbindung in die freien Radikale mit zweiwertigem Arsen, welche der Dissoziation des Hexaphenyläthans in Triphenylmethyl und derjenigen von Tetraphenylhydrazin in Diphenylstickstoff entsprechen würde, nicht zu beobachten ist. Vielmehr erwies sich das Tetraphenylkakodyl auf Grund der von mir angestellten Molekulargewichtsbestimmung als normales Kakodyl. Die ungewöhnlich grofse Affinität dieser Verbindung zum Sauerstoff hat also hier eine andere Ursache als bei den Triarylmethylen und ist einfach aus der beim Arsen gegebenen Möglichkeit, in eine fünfwertige Oxydationsstufe überzugehen, zu erklären.

Dieses negative Resultat liefs es mir notwendig erscheinen, auch die einzige Verbindung, in welcher man bisher zweiwertiges Arsen ziemlich allgemein angenommen hat, nämlich das sog. Arsendijodid einer sorgfältigen Untersuchung in bezug auf seine Molekulargröfse zu unterwerfen. Die Resultate von Molekulargewichtsbestimmungen des Arsendijodids, welche Hewitt und Winwill[19]) vor einigen Jahren erhalten haben, klären die Frage nach der Existenz zweiwertigen Arsens in dieser Verbindung nicht endgültig. Die genannten Forscher fanden nämlich Werte, welche nicht unbeträchtlich kleiner sind, als der Verbindung As_2J_4 zukommen würde (gefunden 601 und 574 statt 658), und man hatte deshalb sehr wohl mit der Möglichkeit zu rechnen, dafs sich die Substanz in ihrer Lösung entsprechend dem „Triphenylmethyl" in folgendem Gleichgewichtszustand befindet:

$$As_2J_4 \rightleftharpoons 2AsJ_2.$$

Meine, wegen der ungeheuren Empfindlichkeit des „Arsendijodids" unter Anwendung ganz besonderer Vorsichtsmafsregeln ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen führten aber zu dem Resultat, dafs ein derartiger Gleichgewichtszustand nicht existiert, sondern der Verbindung fraglos die Formel As_2J_4, mithin die Konstitution

19) Journ. Chem. Soc. 91, 962 (1907).



zukommt.

Nach diesen Ergebnissen kann man also fernerhin die Behauptung der Existenz eines zweiwertigen Arsens nicht aufrecht erhalten, und es scheint mir auch mehr als unwahrscheinlich, dafs man jemals eine Verbindung des Arsens von dieser Oxydationsstufe finden wird. Denn nicht nur die Arylgruppen beanspruchen nach unserer bisherigen Kenntnis der Valenz einen grofsen Affinitätsbetrag, sondern auch für das Jod mufs man das wohl annehmen. Sonst wäre z. B. auch nicht zu erklären, warum Ferrijodid ein Atom Jod abstöfst unter Bildung des beständigen Ferrojodids.

Experimentelles und Präparatives.

Tetraphenylkakodyl.

Dieser Körper wurde nach einer von Michaëlis[20]) beschriebenen Methode dargestellt.

Ich ging vom Triphenylarsin aus, aus dem durch Anlagerung von Chlor das Dichlortriphenylarsin entsteht. Dieses zerfällt beim Erhitzen im Vakuum in Chlorbenzol und Diphenylarsenchlorür, die durch fraktionierte Destillation getrennt werden. Dabei fand ich, dafs das Diphenylarsenchlorür nicht, wie Michaëlis angibt, unter 14 mm Druck bei 230°, sondern bei 190° übergeht. Diese Fraktion wurde zur weiteren Reinigung noch einmal bei gewöhnlichem Druck unter Kohlensäureatmosphäre destilliert, wobei das Diphenylarsenchlorür als schwach gelb gefärbtes Öl zwischen 310—330° übergeht. Beim Arbeiten mit diesem Körper ist grofse Vorsicht geboten, da er auf der Hand äufserst unangenehme Entzündungen hervorruft. Das Diphenylarsenchlorür wurde dann in Diphenylarsenoxyd übergeführt,[21]) indem zu seiner alkoholischen Lösung so lange in kleinen Portionen alkoholisches Kali zugegeben wurde, bis die Flüssigkeit

20) Ann. 321, 142.
21) Ann. 201, 229.

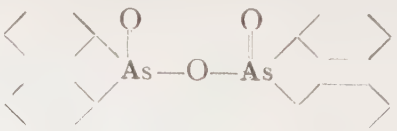
deutlich alkalisch reagierte. Dann wurde von dem ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltriert und die Lösung eingedampft. Der Rückstand wurde mehrere Male mit Wasser gewaschen, in Äther aufgenommen, abgehoben, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Es hinterblieb ein Öl, das wenig Neigung zur Kristallisation zeigte und deshalb gleich auf Tetraphenylkakodyl verarbeitet wurde. Dies geschah durch Reduktion des Diphenylarsenoxyds mit phosphoriger Säure.[22])

2 g Diphenylarsenoxyd wurden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit 5 g phosphoriger Säure in einem Kolben nach Schmidlin[23]) mit aufgesetztem Rückflufskühler unter Kohlensäureatmosphäre eine Stunde lang gekocht. Dann liefs ich unter dem Druck des Kohlensäureapparates erkalten, wobei sich das Tetraphenylkakodyl in prächtigen Kristallblättern ausschied. Zur Reinigung des Körpers wurde, während ein kräftiger Kohlensäurestrom durch den Apparat ging, die Mutterlauge durch das seitliche Ansatzrohr des Kolbens ausgegossen, und der Rückstand mehrere Male mit absolutem Alkohol, zuletzt mit Äther dekantiert. Das Kakodyl wurde dann nach der von Schlenk und Weickel angewandten Methode[24]) zur Isolierung der Triarylmethyle abfiltriert, getrocknet und in ein Wägeröhrchen gebracht. Das Molekulargewicht des Tetraphenylkakodyls wurde mit dem Druckerschen Molekulargewichtsbestimmungsapparat durch Siedepunktserhöhung in Benzol unter Luftausschlufs bestimmt.

0,3655 g Subst. gaben in 22,6 g Benzol (Konst. 25,2) 0,038° Siedepunktserh.

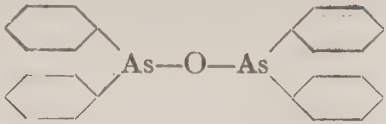
Ber.: M 458. Gef.: M 462.

Über das Oxydationsprodukt des Tetraphenylkakodyls durch Luftsauerstoff liegen von Michaëlis zwei Angaben vor. Nach der ersten[25]) sollte Diphenylarsinsäureanhydrid,

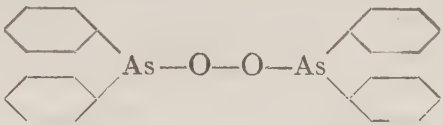


22) Ann. 321, 148.
23) B. 41, 423.
24) Ann. 372, 1.
25) B. 15, 1954 (1882).

nach der andern[26]) Diphenylarsenoxyd



entstehen. Da ich es nicht für ausgeschlossen hielt, dafs die Oxydation entsprechend derjenigen der Triarylmethyle zu dem Peroxyd



führen könnte, einer Verbindung, welche in der Zusammensetzung gerade in der Mitte steht zwischen den beiden obengenannten Oxydationsprodukten, so habe ich auch einen Versuch über den Verlauf der Oxydation angestellt. Ich liefs eine benzolische Lösung des Tetraphenylkakodyls an der Luft stehen, dampfte dann ein und kristallisierte den Rückstand aus hochsiedendem Ligroïn um. Farblose Nadeln vom Smp. 171°. Der Körper erwies sich als Diphenylarsinsäure.

(Smp. nach Michaëlis 174°)

0,2407 g Subst. gaben in 15,33 g Benzol 0,163° Siedepunktserh. 0,222 g Subst.: 0,4452 g CO_2, 0,0876 g H_2O.

$C_{12}H_{11}AsO_2$:

Ber.:	C 54,96%	H 4,20%	M 262.
Gef.:	C 54,70%	H 4,38%	M 244.

Arsendijodid.

Die Darstellung des Arsendijodids geschah nach der Methode von Bamberger,[27]) der es durch achtstündiges Erhitzen berech-

26) Ann. 321, 148 (1902).
27) B. 14, 2643 (1881).

neter Mengen Arsens und Jods auf 280° im Einschmelzrohr unter Kohlensäure erhielt. Ich nahm jedoch einen bedeutenden Überschufs an Arsen, weil es mir gelungen war, eine Methode zum Umkristallisieren des Arsendijodids zu finden, wobei überschüssiges Arsen nicht stört.

10 g Jod und 20 g feingepulvertes Arsen wurden in ein trockenes Einschmelzrohr gebracht. Dieses wurde in eine Kapillare ausgezogen, durch welche eine noch feinere Kapillare Kohlensäure zuführte. Nach halbstündigem Einleiten wurde das Rohr samt der Kohlensäure zuführenden Kapillare abgeschmolzen und dann acht Stunden auf 280° erhitzt. Nach dem Erkalten war eine dunkelrote, kristallinische Masse entstanden, die durch Klopfen von der Gefäfswand losgelöst wurde. Nach dem Absprengen des Rohres wurde das Reaktionsprodukt rasch in einen mit Kohlensäure gefüllten Kolben nach Schmidlin gebracht und mit 250 ccm Xylol übergossen, das durch halbstündiges Kochen mit Natrium vollkommen getrocknet war. Beim Erhitzen am Rückflufskühler unter Kohlensäureatmosphäre ging das Arsendijodid glatt in Lösung und konnte durch die schon oben erwähnte Apparatur (S. 40) unter Kohlensäure von dem überschüssigen Arsen abfiltriert werden. Beim Erkalten schieden sich reichliche Mengen des Arsendijodids in prächtigen rubinroten Nadeln ab, die unter Kohlensäure abfiltriert, getrocknet und in ein Wägeröhrchen gebracht wurden. An der Luft oxydiert sich die Substanz selbst in festem Zustand rasch, wie man sehr schön unter dem Mikroskop beobachten kann. Man sieht nämlich, wie sich die Oberfläche der Nadeln schnell mit einer Schicht gelber Oktaëder überzieht. Das Oxydationsprodukt wurde noch nicht weiter untersucht. Den Schmelzpunkt des Arsendijodids fand ich im unter Kohlensäure zugeschmolzenen Schmelzröhrchen bei 128°. Das Molekulargewicht wurde durch Siedepunktserhöhung in Benzol unter Kohlensäure bestimmt. Das Benzol sowie der Apparat mufsten vorher sorgfältig getrocknet werden, da die geringsten Spuren von Feuchtigkeit die Substanz unter Abscheidung von Arsen zersetzen.

Substanz	Lösungsmittel	Siedepunktserh.	Molekulargewicht Gef.	Ber.
0,3202	18,33	0,066°	667	
0,5243	19,12	0,104°	661	658.
0,4441	21,19	0,081°	652	

Lebenslauf.

Ich, Georg Racky, katholisch, hessischer Staatsangehöriger, wurde am 25. Juni 1889 zu Mainz als Sohn des Metzgermeisters, jetzigen Privatiers Georg Racky geboren. Ich besuchte daselbst und später in Wiesbaden die Vorschule für höhere Lehranstalten und trat dann in die Oberrealschule zu Wiesbaden ein, die ich Ostern 1907 absolvierte. Seit dieser Zeit widmete ich mich dem Studium der Chemie, Physik und Mineralogie, und zwar studierte ich im S.-S. 1907 in Bonn, alle übrigen Semester in München. Im Frühjahr 1910 bestand ich das chem. Verbandsexamen, am 19. Dezember 1912 das Examen rigorosum.